

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 60-195877
(43) Date of publication of application : 04.10.1985

(51) Int. CI. HO1M 6/18
HO1M 4/06
HO1M 4/62

(21) Application number : 59-050404 (71) Applicant : NEC CORP
(22) Date of filing : 16.03.1984 (72) Inventor : OI MASASHI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive electrode for cell capable of being used at a high temperature and stored in a high temperature by forming an ion conductive solid component with a polymer compound using an electrolyte, an organic polymer compound, and siloxane as a principal chain or a main constituent.

CONSTITUTION: Polydimethyl siloxane which has hydroxyl group as an end groups and the molecular weight of about 2,000 is processed with dehydration treatment in a vacuum heating/drying unit and is used for a polymer compound. Lithium perchlorate used as an electrolyte is added to acetone and stirred and dissolved, then polyvinylidene fluoride which is an organic polymer compound is added to it and is stirred and dissolved while being heated. Polydimethyl siloxane is added to this solution and is thoroughly mixed while being heated. Manganese dioxide used as a positive electrode active material and acetylene black used as a conductive agent are added to this solution and is further stirred and mixed while being heated to gasify acetone and obtain a mixture. After acetone is completely removed from this mixture, this mixture is crushed into powder, then the powder of this mixture is put into a molding pattern and is pressed and molded to obtain a disk-like positive electrode 1A.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

④ 日本国特許庁 (JP) ① 特許出願公開
 ② 公開特許公報 (A) 昭60-195877

③ Int. Cl. 1 識別記号 廈内整理番号 ④ 公開 昭和60年(1985)10月4日
 H 01 M 6/18 7239-5H
 4/06 7239-5H
 4/62 2117-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 4 頁)

⑤ 発明の名称 電池用正極体

⑥ 特願 昭69-50404
 ⑦ 出願 昭69(1984)3月16日

⑧ 発明者 大井 正史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑨ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
 ⑩ 代理人 弁理士 内原 晋

明 講 章

1. 発明の名称

電池用正極体

2. 特許請求の範囲

イオン導電性固体樹脂物を含有する電池用正極体において、前記イオン導電性固体樹脂物が電解質、有機高分子化合物、およびシリカを主張あるいは主成分とする高分子化合物からなることを特徴とする電池用正極体。

3. 説明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は電池用正極体に関し、とくに高分子の本素具有する易加工性および耐溶性などの優れた機械的性質と高いイオン導電性を有するイオン導電性固体樹脂物を含有する電池用正極体に関する。

(従来技術)

一般に、電池用正極体（以下、正極体と称す）は、正極活性物質、導電剤、結合剤およびイオン導電性材料からなる。従来、イオン導電性材料としては、いわゆる塗式電池と称される電池では、電解質を水または有機溶媒に溶解した電解質溶液が、また固体電池と称される電池では固体電解質が用いられている。

上述の取解質溶液は高いイオン導電性を有するところから他の電池に使用されているが、材料に水または有機溶媒などの液体を用いているために、電池外への漏液という問題が常に存在し、この漏液により電池の性能劣化や周辺部品の損傷を引き起す場合がある。したがって、この電解質溶液を含む正極体を用いた電池は高い信頼性に欠けるという欠点があった。

一方、固体電解質は、固体であるために本質的に高信頼性の長寿命な電池に適用でき、かつ商品の小形化および薄形化に適したイオン導電性材料である。これらの固体電解質としては、ペーテ・アルミナ (β -Al₂O₃)、ヨウ化リチウム・アルミ

特許第60-195877(2)

ナ($\text{LiLi-Al}_2\text{O}_3$), ヨク化銀ルビジウム($\text{Rb}-\text{Ag}_2\text{Li}_2$), 鎔化リチウム(Li_2Nb), ヨク化リチウム(Li_2Li)など種々の材料が開発されている。しかし、現状では実用におけるイオン導電率が低かったり、安定性が悪いなどの特徴での欠点のうえに、材料が高価であったり、機械的な加工性が悪いなどの種々の欠点を有する。したがって、このような固体電解質を用いた電池は特徴を用途にしか用いられておらず、広く実用化されるまでには至っていない。また、同様の理由で固体電解質を含有する正極体もほとんど実用化されていない。

これに対して、発明者は特願昭58-093863号明細書にてイオン導電性固体組成物が正極体のイオン導電性材料として造していることを見出した。このポリ堿化ビニリデン、ガンマ-ブチロラクトン、および過塩素酸リチウムからなるイオン導電性固体組成物は、固体体(使用条件で見掛け上固体状態である物質)として高いイオン導電率を有し、かつポリ堿化ビニリデンの良好な結晶性や易加工性を併有するものである。これを

従来のイオン導電性材料の代りとして用いることにより、固体体の電池に好適な正極体が得られた。

しかし、この正極体はガンマ-ブチロラクトンの溶点がさほど高くないこともあり、高圧使用や高溫中放置などの条件下において正極体中からガンマ-ブチロラクトンが徐々に気化し、これに伴ってイオン導電性が劣化してしまうという欠点があった。このことは、電池導電性の瞬時劣化を頻繁にし、特に長寿命、長期信頼性に特徴を有する固体電池においては大きな問題となる。

(発明の目的)

本発明の目的はかかる従来欠点を改善した電池用正極体を提供することにある。

(発明の構成)

本発明によれば、イオン導電性固体組成物を含有する電池用正極体において、上記イオン導電性固体組成物が電解質、有機高分子化合物、およびシロキサンを主成分あるいは主成分とする高分子化合物からなることを特徴とする電池用正極体が得られる。

本発明のもっとも特徴とするところは、従来のイオン導電性固体組成物中の有機溶媒の代りに、シロキサン($\text{Si}-\text{H}_2$)を主成分あるいは主成分とする高分子化合物を用いたことである。ここで、HおよびRは、アルキル基、アルコキシン基、またはペルシル基やフェニル基などの芳香族誘導体などをである。

この高分子化合物の代表的なものにシリコーンオイルやシリコーンワニスなどのシリコーン化合物があるが、これらは耐熱性、耐薬品性、絶縁性などに優れるものとして知られている。これらの高分子化合物は一般的に蒸気圧がほとんどなく、有機溶媒のように容易に気化することがない。したがって、これを正極体に適用することにより耐熱性があり高信頼性の正極体が得られる。

以下、本発明を実施例にて説明する。

(実施例)

本実施例では高分子化合物に末端基が水酸基で分子量が約2000であるポリジメチルシロキサンを真空加熱乾燥機内で温度約190℃、真空度 10^{-2}

orr以下で2時間脱水処理を施して用いた。

アセトン100ccに電解質である過塩素酸リチウム0.5grを入れ攪拌溶解させた後、これに有機高分子化合物のポリ堿化ビニリデン8.0grを入れ、温度40℃で加熱しながら搅拌して溶解させた。この溶液に上記のポリジメチルシロキサン5.0ccを滴加し温度40℃で加熱しながら十分に混合した。この溶液に正極物質である二酸化マンガン2.5grと導電剤のアセテレンブラック1.0grを入れ、さらに温度40℃で加熱しながらローラーリエバボレーターで複合混合をしつつアセトンを気化させ混合物を得た。この混合物を真空加熱乾燥機内で真空度 10^{-1} torr以下、温度120℃で2時間乾燥させアセトンを完全に除去した。次に、この混合物を粉砕し粉末状態にした後、この混合物の粉末1.0grを成形金型に入れ圧力2000kg/cm²で加圧成型し、厚さ13mm、直径18mmの円板状の正極体1Aを得た。この正極体1Aは結晶性が強く取り扱い中の破損が全くなかった。次に陽極2は、ポリ堿化ビニリデン、ガンマ-

特開昭60-195877(3)

ブチロラクトンおよび過塩素酸リチウムからなるイオン導電性樹脂体組成物を用い、各々の組成比が重量比で 20:4:1 となるようにして直径 20 mm、厚さ 0.1 mm の厚膜を作製して準備した。

負極体 3 は厚さ 0.6 mm のリチウムシートを直径 17 mm に打ち抜いて準備した。

次に、正極体 1 A、隔膜 2、負極体 3 を図 1 図のよう外殻ケース 4、5 および絶縁リング 6 の中に積層したのち、かしめて密封ショ LIN 型の電池を作製した。この電池に 100 Kr の負荷抵抗を接続して放電特性を測定した。図 2 図の A にその結果を示す。

(実施例 2)

本実施例では分子量が約 1200 で 40 重量% のエチレンオキサイドを含有するジメチルシロキサン $\left\{ \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3 \right\}$ とエチレンオキサイド $\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right\}$ の共重合体を高分子化合物として用い、実施例 1 に準じた材料と製造方法により円筒形の正極体 1 B を作製した。

この正極体 1 B と実施例 1 で作製した正極体 1 A

および従来手段によるガンマーブチロラクトンを用いた正極体 1 C の 3 種類の正極体を温度 80 ℃ で 20 日間放置した。放置後後の各正極体の重量変化を調べたところ、本発明による高分子化合物を用いた正極体はほとんど質量減少がなかったのに對し、従来手段による正極体はガンマーブチロラクトンの気化により約 30 % の質量減少があった。

次に、高溫放置後の各正極体を用い実施例 1 に準じてコイン型電池を作製し、100 Kr の負荷抵抗で放電特性を測定した。その結果を図 2 図の B、C、D に示す。図 2 図の B、C は本発明によるものであり、各々高分子化合物にポリジメチルシロキサン、ジメチルシロキサンとエチレンオキサイドの共重合体を用いたものである。図 2 図の C は従来手段により、有機溶媒にガンマーブチロラクトンを用いたものである。

本発明による正極体の方が従来手段によるものよりも放電電気量にして 40 % 以上多く、また図 2 図の A と B の特性を比較してもほとんど差がなく高溫放置後の特性劣化がほとんどなかった。

本実施例 1、2 では、電池作製までの全ての工程はアルゴン不活性ガス雰囲気中でなされた。

(効果)

以上、本発明によれば次の効果がある。

- (i) 高温使用、高温中保存の可能な電池用正極体が得られる。
- (ii) 使用温度範囲が広く長寿命、長期信頼性の圓形電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

図 1 図は本実施例において作製したコイン型電池の断面図。図 2 図は本発明および従来手段による正極体を用いた電池の放電特性図。

1 A、1 B、1 C……正極体、2……隔膜、3……負極体、4 および 5……外殻ケース、6……絶縁リング。A……本発明による高分子化合物にポリジメチルシロキサンを用いたもの。B……高分子化合物にポリジメチルシロキサンを用い高溫保存後のもの。C……高分子化合物にジメチルシロキサンとエチレンオキサイドの共重合体を用い

高溫保存後のもの、D……従来手段によるガンマーブチロラクトンを用い高溫保存後のもの。

代理人弁理士 内原

審査官

特許60-195877(4)



第2図

